

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L15: Entry 3 of 3

File: DWPI

Mar 13, 2001

DERWENT-ACC-NO: 2001-304264

DERWENT-WEEK: 200241

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polysiloxane cosmetics for e.g. foundation, lip stick, sun burn-preventing cosmetics etc., comprise Metal oxide organopolysiloxane hybrid powder

PRIORITY-DATA: 1999JP-0243920 (August 30, 1999)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2001064395 A	March 13, 2001		013	C08G077/58

INT-CL (IPC): A61 K 7/00; A61 K 7/02; A61 K 7/025; A61 K 7/032; A61 K 7/035; A61 K 7/04; A61 K 7/42; C08 G 77/58; C08 J 3/16; C08 L 83:14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001064395A

## BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Metal oxide-organopolysiloxane hybrid powder in which Si atom in organopolysiloxane is combined with metal atom with covalent bond to form homogeneous composite.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for: preparation of metal oxide-organopolysiloxane hybrid powder which comprises hydrolyzing a metal alkoxide to give sol, adding a reactive organopolysiloxane to the sol to produce hybrid sol solution, dropwise adding the sol solution to a mixed solution of an aqueous alkaline solution and an organic solvent; preparation of spherical titanium oxide-dimethylpolysiloxane hybrid powder which comprises hydrolyzing titanium alkoxide to give sol, adding an alkoxy group-terminated dimethylpolysiloxane derivative of formula (I) to the sol in a molar ratio of the titanium alkoxide to dimethylpolysiloxane derivative of 1:1-10:1 to produce hybrid sol solution, dropwise adding the sol solution to a mixed solution of an aqueous alkaline solution and an organic solvent.

R1 = 2-4C alkylene;

R2 = -CH3 or -C2H5;

n = 6-16.

USE - For cosmetics, e.g., emulsion, cosmetic water, foundation, lip stick, sun burn-preventing cosmetics, hair cosmetics, etc.

ADVANTAGE - Metal oxide powder is improved for the optical properties, e.g., refractive index, dispersion properties, dispersing stability and hard feeling and water-repellent properties.

# WEST Search History

DATE: Sunday, September 07, 2003

**Set Name** **Query**  
side by side

**Hit Count** **Set Name**  
result set

*DB=USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI; PLUR=YES; OP=ADJ*

L15	L13 and l5	3	L15
L14	L13 and l8	28	L14
L13	L12 and l7	66	L13
L12	L11 and cosmetic	76	L12
L11	l3 and l2 and l1	935	L11
L10	l8 and cosmetic and l7 and l3 and l5	2	L10
L9	l1 and l2 and l3 and l4 and l5	10	L9
L8	((424/\$).ccls.)	86923	L8
L7	powder	897983	L7
L6	hybrid powder	164	L6
L5	titanium alkoxide	3314	L5
L4	dimethylpolysiloxane	8246	L4
L3	organopolysiloxane or organo adj1 polysiloxane	23273	L3
L2	titanium or zirconium	446982	L2
L1	metal oxide	190310	L1

END OF SEARCH HISTORY

**WEST**

Generate Collection

Print

L13: Entry 64 of 66

File: JPAB

Mar 13, 2001

PUB-NO: JP02001064395A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001064395 A

TITLE: METAL-OXIDE/ORGANOPOLYSILOXANE HYBRID POWDER, ITS PREPARATION, AND COSMETIC MATERIAL BLENDED THEREWITH

PUBN-DATE: March 13, 2001

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAKADE, MASATO

KAMEYAMA, KOICHI

INT-CL (IPC): C08 G 77/58; A61 K 7/00; A61 K 7/02; A61 K 7/025; A61 K 7/032; A61 K 7/035; A61 K 7/04; A61 K 7/42; C08 J 3/16

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a hybrid powder in which a metal oxide powder is controlled in the optical properties and is improved in the dispersibility, dispersion stability, water repellence, and hardness touch; and a cosmetic material blended therewith.

SOLUTION: A metal-oxide/organopolysiloxane hybrid powder is homogeneously compounded in such a way that a silicon atom of the organopolysiloxane is covalently bonded with a metal atom via oxygen. The above metal atom preferable is of titanium and/or zirconium. Its preparing process comprises the addition of such a reactive organopolysiloxane as an alkoxy group- containing organopolysiloxane to a sol obtained by hydrolyzing a metal alkoxide to thereby form a hybrid sol, and then the powdering of this sol. Blending this hybrid powder with a cosmetic material can give a cosmetic material excellent in the usability, natural finish, make-up durability and ultraviolet ray- protecting effect.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-64395

(P2001-64395A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 8 G 77/58		C 0 8 G 77/58	4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J 4 F 0 7 0
			N 4 J 0 3 5
			Q
7/02		7/02	M
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-243920

(22) 出願日 平成11年8月30日 (1999.8.30)

(71) 出願人 000145862

株式会社コーセー

東京都中央区日本橋3丁目6番2号

(72) 発明者 中出 正人

東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー

一研究本部内

(72) 発明者 亀山 浩一

東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー

一研究本部内

(74) 代理人 100089406

弁理士 田中 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体及びその製造方法並びにそれを配合した化粧料

(57) 【要約】

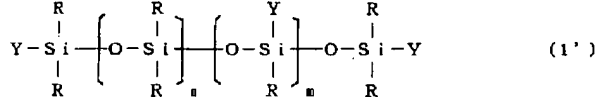
【課題】 金属酸化物粉体の光学的性質をコントロールし、且つ分散性、分散安定性、撓水性、硬い感触を改善したハイブリッド粉体及びそれを配合した化粧料を提供する。

【解決手段】 オルガノポリシロキサンの珪素原子が酸素を介して金属原子と共有結合し均質に複合化している金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体である。上記の金属原子はチタン及び／又はジルコニウムが好ましい。金属のアルコキシドを加水分解したゾルに、アルコキシ基含有オルガノポリシロキサンなどの反応性オルガノポリシロキサンを添加してハイブリッドゾルを生成させ、これを粉体化することによって製造する。このハイブリッド粉体を化粧料に配合することで、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れる化粧料を得ることができる。

【特許請求の範囲】

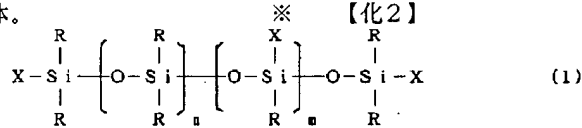
【請求項1】オルガノポリシロキサン珪素原子が酸素を介して金属原子と共有結合し均質に複合化していることを特徴とする金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体。

【請求項2】金属酸化物が、酸化チタン及び／又は酸化\*

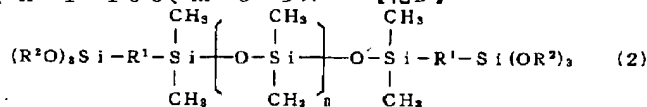


〔式中、Rはアルキル基、アリール基又はアラルキル基であって、それぞれ同一でも異なってもよい。Yは、-R又は-R<sup>1</sup>-Si(-O-)<sub>3</sub>で示される基(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～5のアルキレン基)であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも1個は-R<sup>1</sup>-Si(-O-)<sub>3</sub>である。また、n=1～100、m=0～5である。〕で表される残基であることを特徴とする請求項1又は2記載の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体。

【請求項4】一般式(1')のRがメチル基であること  
20 を特徴とする請求項3記載の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体。



〔式中、Rはアルキル基、アリール基又はアラルキル基であって、それぞれ同一でも異なってもよい。Xは、-R又は-H又は-R<sup>1</sup>-Si(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub>で示される基(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～5のアルキレン基、R<sup>2</sup>は水素又は炭素数1～5のアルキル基)であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも1個は-H又は-R<sup>1</sup>-Si(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub>である。また、n=1～100、m=0～5★



〔式中、R<sup>1</sup>は炭素数2～4のアルキレン基、R<sup>2</sup>は-C H<sub>3</sub>又は-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、nは6～16)で表される末端アルコキシ基のジメチルポリシロキサン誘導体を、チタンのアルコシドと該ジメチルポリシロキサン誘導体とのモル比が1:1～10:1の割合になるように添加して、ハイブリッドゾル溶液を生成させ、次いでハイブリッドゾル溶液をアルカリ水溶液と有機溶媒の混合液に滴下することを特徴とする球状の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体の製造方法。

【請求項9】請求項1～4のいずれかに記載の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体を含有することを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

\*ジルコニウムであることを特徴とする請求項1記載の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体。

【請求項3】オルガノポリシロキサンが、下記一般式(1')

【化1】

※【請求項5】金属のアルコシドを加水分解してゾルを生成させ、このゾルに反応性オルガノポリシロキサンを添加してハイブリッドゾル溶液を生成させ、次いでこのハイブリッドゾル溶液をアルカリ水溶液と有機溶媒の混合液に滴下することを特徴とする金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造方法。

【請求項6】金属が、チタン及び／又はジルコニウムであることを特徴とする請求項5記載の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造方法。

【請求項7】反応性オルガノポリシロキサンが、下記一般式(1)

【化2】

★である。〕で表されるオルガノポリシロキサン誘導体であることを特徴とする請求項5又は6記載の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造方法。

【請求項8】チタンのアルコシドを加水分解してゾルを生成させ、このゾルに下記一般式(2)

【化3】

☆【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体及びその製造方法に関し、更にそれを配合した化粧料に関する。

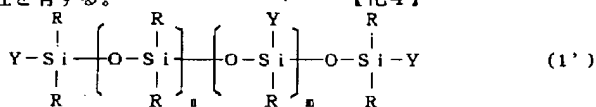
【0002】

【従来技術】金属酸化物の中でも屈折率の高い酸化チタン等の粉体は、隠蔽力が高いこと、化学的安定性に優れていることから白色顔料として汎用されている。しかし、この屈折率の高さは場合によって欠点となることがある。特に化粧料に用いた場合には、いわゆる“白浮き”と呼ばれる不自然な化粧の原因となる。そのため、酸化チタンなどの屈折率の高い金属酸化物を化粧料に利用する場合には、上記の問題点を解消すべく、粉体の形

状や粒径を変えたり、他の粉体と複合化するなど種々の工夫が採られてきたが、屈折率はそれぞれの粉体の持つ本質的な性質であるがために、上記の問題点を完全に解決するには至らなかった。

【0003】また、金属酸化物には媒質中で凝集を起こしやすいものがあり、この凝集を起こしやすい金属酸化物の粉体は、安定な分散状態を保つことが難しい。また金属酸化物の粉体は水に対して濡れ易いため、これらの粉体を配合した配合物の塗膜は耐水性が弱いという欠点がある。これらの問題点を改善するため、金属酸化物の粉体の表面をオルガノポリシロキサンやフッ素系高分子物などの表面処理剤で処理して撥水性を付与する方法が種々提案されている。しかし、これらの表面処理によっては、撥水性ひいては耐水性を改善することは可能であっても、分散性や分散安定性の改善は充分には行われ

【0004】また、金属酸化物と有機物質とのハイブリッド材料の開発もなされてきており、金属酸化物と有機高分子化合物とを共有結合させたハイブリッド体の粉体が提案されている（特開平7-265686号公報）。この提案された発明の粉体は、代表的には、ビニル単量体を重合させて得た高分子化合物をシード粒子となし、このシード粒子をビニル基含有の重合性金属アルコキサイドを含む膨潤溶媒で膨潤させた後、重合性金属アルコキサイドを重合、加水分解、縮合することでハイブリッドを得るものであるが、この提案された発明は均一の粒径の粒子からなるという特性を有する。



【0009】〔式中、Rはアルキル基、アリール基又はアラルキル基であって、それぞれ同一でも異なってもよい。Yは、-R又は-R<sup>1</sup>-Si(-O-)<sub>3</sub>で示される基（但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～5のアルキレン基）であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも1個は-R<sup>1</sup>-Si(-O-)<sub>3</sub>である。また、n=1～100、m=0～5である。〕で表される残基を形成するものが好ましい。

【0010】オルガノポリシロキサンとハイブリッドさせる金属酸化物の金属としてはチタン、ジルコニウム、アルミニウム、鉄、セリウム、亜鉛、銅、イットリウム、アンチモン等が挙げられ、更に珪素も用いられる。これらの金属の酸化物は1種単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。金属酸化物の中でも酸化チタン、酸化ジルコニウムが好ましく、特に酸化チタンが好適である。これらの金属酸化物は、後述するごとく、アルコキシド（アルコール類の水酸基の水素を金属で置換した化合物）を出発物質として用い、ハイブリッド化の過程において金属酸化物に変化する。このアル

#### \*【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属酸化物粉体の改良、具体的には、金属酸化物の特性を活かしつつ、金属酸化物の屈折率などの光学的性質をコントロールでき、また分散性、分散安定性、硬い感触を改善し、更に撥水性を付与した金属酸化物ハイブリッド粉体を提供することを目的とする。また、本発明はこれらの金属酸化物ハイブリッド粉体を配合した化粧料を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、オルガノポリシロキサンの珪素原子が酸素を介して金属原子と共有結合し均質に複合化していることを特徴とする金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体である。上記の金属酸化物は酸化チタン及び／又は酸化ジルコニウムが好ましい。このハイブリッド粉体は化粧料への配合に適する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体は、オルガノポリシロキサンの珪素原子が酸素を介して金属原子と共有結合している。この状態で共有結合することによって、金属酸化物とオルガノポリシロキサンとが均質に複合化したハイブリッド体を得られる。このとき、オルガノポリシロキサンは例えば、下記一般式（1'）

#### 【0008】

#### 【化4】

※コキシドとしては、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどが挙げられる。

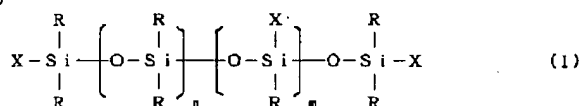
【0011】また、金属酸化物とハイブリッドさせるのに使用するオルガノポリシロキサンは、その末端或は側鎖に反応性の官能基をもつオルガノポリシロキサン（本発明では、反応性オルガノポリシロキサンという）であれば特に限定されない。反応性の官能基は例えばアルコキシ基、シラノール基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基等であるが、アルコキシ基を持つオルガノポリシロキサンやシラノール基を持つオルガノポリシロキサン（ここでは、これらアルコキシ基やシラノール基を持つオルガノポリシロキサンを、単にアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンということがある。）が好ましく用いられる。アルコキシ基はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などである。特に次式の一般式（1）で示されるアルコキシ基を有するオルガノポリシロキサン誘導体が好ましく用いられる。

#### 【0012】

#### 【化5】

5

6

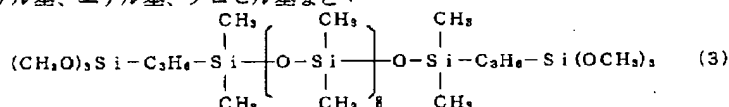


【0013】〔式中、Rはアルキル基、アリール基又はアラルキル基であって、それぞれ同一でも異なってもよい。Xは、 $-\text{R}$ 又は $-\text{R}^1-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ で示される基(但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1~5のアルキレン基、 $\text{R}^2$ は炭素数1~5のアルキル基)であり、同一でも異なってもよいが、少なくとも1個は $-\text{R}^1-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ である。また、 $n=1\sim100$ 、 $m=0\sim5$ である。〕上記Rのアルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基など\*

\*であり、特にメチル基の化合物が好ましく用いられる。また上記Rのアリール基はフェニル基、トリル基などであり、アラルキル基はフェネチル基などである。これらのオルガノポリシロキサン誘導体の具体例として、次式(3)、(4)で示される化合物が挙げられる。

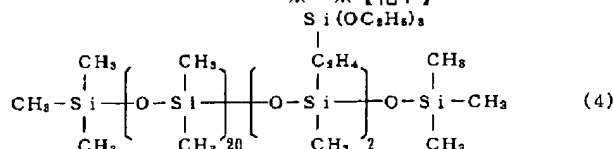
【0014】

【化6】



【0015】

※ ※【化7】



【0016】本発明の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造方法について説明する。本発明の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造は、まずハイブリッドゾルを合成し、次にこれを粉体化するという2段階で行なわれる。金属のアルコキシドとしてチタンのアルコキシドを用い、反応性オルガノポリシロキサンとしてアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンを用いた場合を例にして説明する。チタンのアルコキシドに水と有機溶媒と酸の混合液を滴下して加水分解しゾルを生成させる。このとき、混合液をゆっくり滴下して透明なゾルが得られるようにするのが好ましい。このゾルにアルコキシ基含有オルガノポリシロキサン誘導体を添加して、ハイブリッドゾル溶液を生成させ、次いでこのハイブリッドゾル溶液をアルカリ水溶液と有機溶媒の混合液に滴下してチタン酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体を製造する。ジルコニウム酸化物のハイブリッド粉体の場合も同様に製造できる。また例えばチタン酸化物とジルコニウム酸化物の混合物のハイブリッド粉体も同様に製造することがで★

★きる。

【0017】上記で述べたチタン酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の製造方法における反応スキームは、理論的には、例えば下記の化8に示したようになっていると考えられる。すなわち、(1)加水分解した加水分解物同士が、(2)共縮合反応し、チタン酸化物とオルガノポリシロキサンとが複合化してハイブリッドゾルを生成すると考えられる。しかし、本発明でいう「酸化チタンとオルガノポリシロキサンが均質に複合化している」とは、粉体を光学顕微鏡で観察したとき、相の分離がみられないことを意味する。すなわち、光学顕微鏡でみたとき、酸化チタン相とオルガノポリシロキサン相とが区別できないことを意味する。また、本発明の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の粒径は金属酸化物の種類、製造時の条件等によって異なるが、一般には $1\text{nm}\sim1000\mu\text{m}$ である。

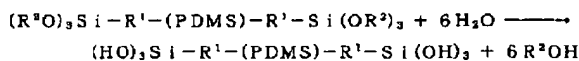
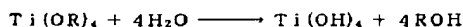
【0018】

【化8】

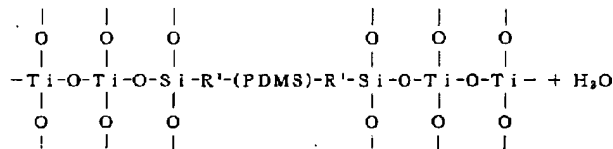
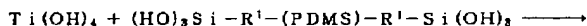
7

8

(1) 加水分解



(2) 共縮合反応



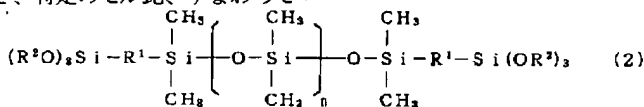
(式中、PDMSはジメチルポリシロキサン残基、R、R<sup>1</sup>炭素数1~2のアルキル基である。R<sup>2</sup>は炭素数2~4のアルキレン基)

【0019】また、アルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンとして、次式の一般式(2)で表される化合物(但し式中、R<sup>1</sup>は炭素数2~4のアルキレン基、R<sup>2</sup>はCH<sub>3</sub>又はC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、nは6~16)を用い、金属のアルコキシドとして例えばチタンのアルコキシドを用いる場合は、チタンのアルコキシドとアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサン誘導体を、特定のモル比、すなわちモ\*

※モル比1:1~10:1の割合で使用して縮合させると球状の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体を製造することができる。上記の方法によると、丸い形をした球状の粉体を得ることができる。

【0020】

【化9】



【0021】次に、酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体の製造方法について、より具体的に説明する。

第一工程：酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルの合成

チタンテトライソプロポキシド(和光純薬製)をポリメチルペンテン製の三角フラスコに入れ、マグネティックスターラーにて攪拌し、ここに水、塩酸、有機溶媒の混合液を約1.0ml/分の速さで滴下して透明なゾル溶液を得る。滴下終了後すぐにアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンと有機溶媒の混合物を攪拌しながら加える。酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルが得られる。ここで使用する有機溶媒は、チタンテトライソプロポキシドとアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンとが溶解するものであればいずれも使用できるが、イソプロピルアルコールが好適である。

【0022】第二工程：酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体の合成

第一工程で得た酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルを、アンモニア、水及び有機溶媒の混液に滴下し、粉体化する。滴下中は常に攪拌を行い、滴下終了後約30分攪拌を続ける。その後遠心分離を行い、上清液を捨て、粉体部分を有機溶媒に超音波を用いて再分散し、遠心分離後室温あるいは加熱乾燥し、解砕を行う。ハイブリッド粉体を得られる。ここで用いる有機

※溶媒はアンモニア、水と混合するものであればいずれのものも使用できるが、メタノールが好適である。

【0023】また、球状の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体の合成は次のとおりである。

すなわち、上記の第一工程における酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルの合成において、アルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンが上記化学式(3)で示されるオルガノポリシロキサンを用い、またその量をチタンテトライソプロポキシドに対してモル比で1:1~10:1にして同様にハイブリッドゾルを合成する。得られたハイブリッドゾルを、アンモニア、水、メタノール又はエタノールの混液に滴下することによって、球状の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体を得ることができる。このとき、アンモニア、水、メタノールの混液に低HLBのオルガノポリシロキサン系界面活性剤を添加することで、より形状のそろったハイブリッド粉体を得ることができる。低HLBのオルガノポリシロキサン系界面活性剤の例としては、KF-6016(信越化学株式会社製)などがあげられる。

【0024】本発明の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体(後記する3種)、並びに従来の酸化チタン粉末、微粒子酸化チタン粉末、及びオルガノポリシロキサン処理酸化チタン粉末(メチルヒドロジェンポリシロキサン処理酸化チタン粉末とジメチルポリ



シロキサン処理酸化チタン粉末の2種)について、屈折率、分散性、硬さの感触について、次の方法により評価を行い、その結果を表1に示す。

【0025】(a) 屈折率：液浸法により測定した。屈折率が既知である様々な液体に粉体を分散し、透明になったところをその粉体の屈折率とした。

【0026】(b) 分散性：各粉体を10%濃度でデカメチルシクロペンタシロキサン中に混合し、1.5mmφのセラミックスビーズと共にペイントシェイカーを用いて5時間振とうしたものを測定用検体とし、下記判断基準に従って、目視にて分散性を判定した。

○：分散性が良好であり、凝集が観察されない。

△：分散性は良好であるが、少し凝集が観察される。

×：分散性が悪く、かなり凝集が観察される。

【0027】(c) 分散安定性：上記検体について、2時間経過後の沈降の様子を観察し、下記判断基準により、目視にて分散安定性を判定した。

\*○：分散安定性が良好であり、沈降が見られない。

△：分散安定性は良好であるが、若干の沈降が見られる。

×：分散安定性が悪く、沈降が見られる。

【0028】(d) 硬さの感触：官能評価パネル16人により上腕内側でテスト(試料の一定量を上腕内部に指で少しずつ広げたときの感触のテスト)を行い、下記判定基準により、判定した。

判定基準

◎：非常に柔らかい感じがする。

○：柔らかい感じがする。

△：硬い感じがする。

×：非常に硬い感じがする。

【0029】(e) 撥水性：上記検体金皿にプレスし、表面に水滴をおとし、その直後の接触角を測定した。

【0030】

【表1】

	屈折率	分散性	分散安定性	硬さ	撥水性
顔料級酸化チタン (ルチル)	2.52~2.90 (文献値)	×	×	×	すぐに濡れてしまった。
微粒子酸化チタン	—	△	△	×	すぐに濡れてしまった。
メチルヒドロジェン ポリシロキサン1%処理 酸化チタン	—	○	×	×	144°
ジメチルポリシロキサン 5%処理酸化チタン	—	○	×	×	136°
酸化チタン/ジメチル ポリシロキサン ハイブリッド粉体1	1.50	○	○	◎	156°
酸化チタン/ジメチル ポリシロキサン ハイブリッド粉体2	1.55	○	○	○	150°
酸化チタン/ジメチル ポリシロキサン ハイブリッド粉体3	1.62	○	○	○	150°

【0031】上記の評価に用いたハイブリッド粉体の組成は以下のとおりである。

(A) ハイブリッド粉体1

アルコキシ基含有ジメチルポリシロキサン誘導体として化学式(3)のオルガノポリシロキサンを用い、チタンテトライソプロポキシドとアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンの仕込み比をモル比で5:2とした酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体。この粉体は球状であった。

(B) ハイブリッド粉体2

アルコキシ基含有ジメチルポリシロキサン誘導体として化学式(3)のオルガノポリシロキサンを用い、チタンテトライソプロポキシドとアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンの仕込み比をモル比で5:1とした酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体。この粉体は球状であり、図1はその写真(3000倍)であ

※る。

(C) ハイブリッド粉体3

アルコキシ基含有ジメチルポリシロキサン誘導体として化学式(3)のオルガノポリシロキサンを用い、チタンテトライソプロポキシドとアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンの仕込み比をモル比で10:1とした酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体。この粉体は不定形であり、図2はその写真(500倍)である。

【0032】表1の結果より明らかなように、本発明の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体は、従来の酸化チタンと比較して分散性、分散安定性、撥水性に優れ、また従来は不可能であった屈折率、硬さの感触のコントロールが可能であることがわかる。

【0033】次に本発明に係わる化粧料について説明する。本発明の化粧料は上述したハイブリッド粉体を配合

することによって使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れたものを得ることができる。化粧料の剤型としては、乳液、化粧水等のスキンケア化粧料、ファンデーション、口紅等のメイクアップ化粧料、日焼け止め化粧料、頭髮化粧料等に用いることができる。配合量は特に限定されないが、好ましくは0.1〜70重量%である。

【0034】更に、本発明の化粧料には、剤型を保持するためやその他種々の目的に応じて通常化粧料に用いられる成分を本発明の効果を損なわない範囲で使用する事ができる。例えば、炭化水素、高級脂肪酸エステル、動植物油脂、オルガノポリシロキサン油、フッ素系油剤等の油性成分によりエモリエント感を付与したり、有機顔料、無機顔料等の粉体により着色効果やパウダリー感を付与したり、水溶性高分子、アルコール類、水等の水性成分によりモイシュア感を付与したり、界面活性剤、ポリマーエマルジョン等の皮膜形成剤、紫外線吸収剤、保湿剤、酸化防止剤、美容成分、防腐剤、香料などを各種の効果を付与するために適宜配合することができる。

#### 【0035】実施例1.

酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体（ハイブリッド粉体4）の製造例

50mmφ1のチタンテトライソプロポキシド（和光純薬製）をポリメチルペンテン製の三角フラスコに入れ、マグネティックスターラーにて攪拌し、ここに50mmφ1の水、3mmφ1の塩酸、イソプロピルアルコールの混合液を約1.0ml/分の速さで滴下した。透明なゾル溶液が得られた。滴下終了後すぐに10mmφ1の化学式（4）のアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンとイソプロピルアルコールの混合物を攪拌しながら加えて酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルを得た。上記の酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルを、アンモニア、水、イソプロピルアルコールの混液に滴下してハイブリッド粉体を合成した。滴下中は常に攪拌を行った。また滴下終了後約30分攪拌を続けた。その後遠心分離を行い、上清みを捨て、粉体部分を有機溶媒に超音波を用いて再分散し、遠心分離後室温あるいは加熱乾燥し、解砕し、不定形のハイブリッド粉体を得た。以上の操作で得られた酸化チタン・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体の屈折率は1.54で、分散性及び分散安定性も良好であった。

#### 【0036】実施例2.

##### 実施例5.

W/O型乳化ファンデーションの製造例

(成分)	(%)
1. ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	2.0
2. オクタメチルシクロテトラシロキサン	10.0
3. 2-エチルヘキサン酸トリグリセライド	5.0
4. 流動パラフィン	3.0

\* 酸化ジルコニウム・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体（ハイブリッド粉体5）の製造例

22.57gの85%ジルコニウム（IV）ブトキシド1-ブタノール溶液（ジルコニウムブトキシドに換算して50mmφ1）をポリメチルペンテン製の三角フラスコに入れ、マグネティックスターラーにて攪拌し、ここに10mmφ1の化学式（3）のアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンとイソプロピルアルコールの混合物を攪拌しながら加えて、酸化ジルコニウム・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルを得た。上記の酸化ジルコニウム・ジメチルポリシロキサンハイブリッドゾルを、アンモニア、水、メタノールの混液に滴下することによってハイブリッド粉体を合成した。滴下中は常に攪拌を行い、滴下終了後約30分攪拌を続けた。その後遠心分離を行い、上清みを捨て、粉体部分を有機溶媒に超音波を用いて再分散し、遠心分離後室温あるいは加熱乾燥し、解砕し、不定形のハイブリッド粉体を得た。得られた酸化ジルコニウム・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体の屈折率が1.52であり、分散性及び分散安定性も良好であった。

#### 【0037】実施例3.

酸化アルミニウム・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体の製造例

実施例2の85%ジルコニウム（IV）ブトキシド1-ブタノール溶液に代えて85%アルミニウムトリイソプロポキシド2-ブタノール溶液を用い、化学式（3）のアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンに代えて一般式（1）で $X = C_3H_7 - Si - (OC_2H_5)_3$ ,  $m = 0$ ,  $n = 20$ ,  $R = CH_3$ のものをを用い、実施例2と同様にして酸化アルミニウム・ジメチルポリシロキサンハイブリッド粉体を得た。

#### 【0038】実施例4.

酸化鉄・メチルフェニルポリシロキサンハイブリッド粉体の製造例

実施例2の85%ジルコニウム（IV）ブトキシド1-ブタノール溶液に代えて85%鉄トリ-n-ブトキシド1-ブタノール溶液を用い、化学式（3）のアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサンに代えて一般式（1）で $X = C_3H_7 - Si - (OCH_3)_3$ ,  $m = 0$ ,  $n = 8$ ,  $R = CH_3$ ,  $C_6H_5$ のものをを用い、実施例2と同様にして酸化鉄・メチルフェニルポリシロキサンハイブリッド粉体を得た。

#### \* 【0039】

13	14
5. セスキオレイン酸ソルビタン	1.0
6. ハイブリッド粉体3	15.0
7. ベンガラ	0.2
8. 黄酸化鉄	1.5
9. 黒酸化鉄	0.2
10. グリセリン	5.0
11. 1, 3-ブチレングリコール	5.0
12. 精製水	適量
13. 有機変性ベントナイト	0.5
14. 流動パラフィン	10
15. 香料	適量

(調製方法) 成分1~5を混合し、これに6~9を予め混合したものを添加混合後、10~12を加え乳化する。これに13~15を添加混合してW/O型乳化ファンデーションを得た。本発明のW/O型乳化ファンデーションは、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れたものであった。ハイブリッド粉体3の\*

\*かわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタン(ジメチルポリシロキサンで付着量5%に表面処理した酸化チタン)を用いた場合、使用感及び自然な仕上りの点で劣るものであった。

【0040】

#### 実施例6.

##### 二層型ファンデーションの製造例

(成分)	(%)
1. ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	2.0
2. オクタメチルシクロテトラシロキサン	10.0
3. トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル	5.0
4. 流動パラフィン	3.0
5. セスキオレイン酸ソルビタン	0.1
6. トリオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20E.O.)	0.1
7. エタノール	10.0
8. グリセリン	5.0
9. 1, 3-ブチレングリコール	5.0
10. 精製水	残量
11. ハイブリッド粉体4	15.0
12. ベンガラ	0.2
13. 黄酸化鉄	1.5
14. 黒酸化鉄	0.2
15. 香料	適量

(調製方法) 成分1~6を混合し、これに7~10を混合したものを添加して乳化混合する。これに11~14の混合液及び15を添加、混合して二層型ファンデーションを得た。本発明の二層型ファンデーションは、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れ※40

※たものであった。ハイブリッド粉体4のかわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いた場合、使用感及び自然な仕上りの点で劣るものであった

【0041】

#### 実施例7.

##### W/O型日焼け止め乳液の製造例

(成分)	(%)
1. ジメチルポリシロキサン	2
2. デカメチルシクロペンタシロキサン	30
3. ポリエーテル変性シリコーン	3
4. パラメトキシゲイ皮酸2-エチルヘキシル	7
5. 有機変性ベントナイト	1
6. ハイブリッド粉体3	20
7. 精製水	残部

15

## 8. 防腐剤

(調製方法) 成分1~6を分散した後、7~8を加えて乳化し、W/O型日焼け止め乳液を得た。本発明のW/O型日焼け止め乳液は、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れたものであった。ハイブリッド粉体3のかわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いた場合、使用感及び自然な仕上りの点で劣るものであった。【0042】

## 実施例8.

## O/W型日焼け止め乳液の製造例

(成分)	(%)
1. ハイブリッド粉体3	10.0
2. パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	2.0
3. ステアリン酸	2.0
4. セチルアルコール	1.0
5. ワセリン	2.0
6. ジメチルポリシロキサン	5.0
7. 流動パラフィン	5.0
8. モノステアリン酸グリセリル	1.0
9. モノオレイン酸ポリエチレングリコール(23モル)	1.0
10. ポリエチレングリコール1500	5.0
11. ビーガム	0.5
12. トリエタノールアミン	1.0
13. 精製水	残量
14. 香料	適量
15. 防腐剤	適量

(調製方法) 成分1~7を加熱して混合分散した後、予め混合しておいた8~11を添加して乳化する。その後、12~15を加えて混合し、O/W型日焼け止め乳液を得た。本発明のハイブリッド粉体を配合したO/W型日焼け止め乳液は、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち※

## 実施例9.

## コンシーラーの製造例

(成分)	(%)
1. キャンデリラワックス	4
2. パラフィンワックス	5
3. ワセリン	5
4. メチルポリシロキサン	10
5. スクワラン	10
6. トリイソステアリン酸ジグリセリル	残量
7. ハイブリッド粉体3	45
8. ナイロンパウダー	5
9. 着色顔料	適量
10. 抗酸化剤	適量
11. 香料	適量

(調製方法) 成分1~6を加熱溶解した後、7~11を加え均一に混合し、容器に充填し、冷却固化してコンシーラーを得た。本発明のコンシーラーは、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れたものであった。ハイブリッド粉体3のかわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いた場合、使用感及び自然な仕上りの点で劣るものであった。【0044】

実施例10.

★50

16

## 適量

\* ッド粉体3のかわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いた場合、使用感及び自然な仕上りの点で劣るものであった。【0042】

※ち、紫外線防御効果に優れたものであった。ハイブリッド粉体3のかわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いた場合、使用感及び自然な仕上りの点で劣るものであった。【0043】

## ★パウダーファンデーションの製造例

(成分)	(%)
1. ハイブリッド粉体2	30
2. タルク	20
3. マイカ	残量
4. 着色顔料	適量
5. ワセリン	1
6. 流動パラフィン	2

17

7. ジメチルポリシロキサン

3

8. 香料

適量

(調製方法) 成分1~4を混合した後、予め加熱溶解、混合した成分5~8を添加、混合分散し、金皿に充填する。本発明のパウダーファンデーションは、使用感、自\*

実施例11.

油性コンパクトファンデーションの製造例

(成分)

(%)

1. ハイブリッド粉体4

30.0

2. ハイブリッド粉体5

15.0

3. タルク

5.0

4. ベンガラ

1.0

5. 黄酸化鉄

1.5

6. 黒酸化鉄

0.5

7. 流動パラフィン

残量

8. ジメチルポリシロキサン

10.0

9. メチルフェニルポリシロキサン

10.0

10. カルナウバワックス

1.5

11. キャンデリラワックス

3.0

12. パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル

3.0

13. 香料

適量

(調製方法) 成分1~6を混合し、これを7~12を加熱溶解したもの及び13に添加混合して三本ロールミルで混練する。これを中皿に溶融充填し、冷却固化して油性コンパクトファンデーションを得た。本発明の油性コンパクトファンデーションは、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れたものであった。ハイブリッド粉体4及び5のかわりに、それぞれジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタン及びジメチルポリシロキサン5%処理酸化ジルコニウム用いたものは、使用感及び自然な仕上りの点で劣るものであった。

【0046】実施例12.

白粉の製造例

(成分)

(%)

1. タルク

30.0

2. ハイブリッド粉体5

10.0

3. ハイブリッド粉体2

30.0

4. マイカ

残量

5. ベンガラ

0.2

6. 黄酸化鉄

0.5

7. 黒酸化鉄

0.05

8. ジメチルポリシロキサン

2.0

9. 流動パラフィン

3.0

10. 防腐剤

適量

11. 香料

適量

(調製方法) 成分1~7を混合し、これに8~10を加熱溶解したもの及び11を混合したものを添加混合後、粉碎し、これを金皿にプレス成型して白粉を得た。本発明の白粉は、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外\*

実施例14.

18

\* 然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れたものであった。ハイブリッド粉体2のかわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いた場合、使用感及び自然な仕上りの点で劣るものであった。

【0045】

※線防御効果に優れたものであった。ハイブリッド粉体2及び5のかわりに、それぞれジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタン及びジメチルポリシロキサン5%処理酸化ジルコニウム用いたものは、使用感及び自然な仕上りの点で劣るものであった。

【0047】実施例13.

固形粉末状アイシャドウの製造例

(成分)

(%)

1. マイカ

残量

2. タルク

20.0

3. 雲母チタン

5.0

4. 窒化ホウ素

5.0

5. ハイブリッド粉体1

3.0

6. 群青

2.0

7. 黄色401号

0.5

8. スクワラン

2.0

9. ワセリン

1.0

10. ジメチルポリシロキサン

3.0

11. 防腐剤

適量

(調製方法) 成分1~7を混合したのち、予め混合した8~11を添加混合し、これを粉碎して金皿にプレス成型して固形粉末状アイシャドウを得た。本発明のアイシャドウは、使用感、自然な仕上がり、化粧持ちに優れたものであった。ハイブリッド粉体1のかわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いたものは、使用感及び自然な仕上りの点で劣った。

【0048】

19

20

## 口紅の製造例

(成分)	(%)
1. ポリイソブチレン	5.0
2. セレシンワックス	10.0
3. キャンデリラワックス	5.0
4. カルナウバワックス	3.0
5. トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル	20.0
6. トリイソステアリン酸ジグリセリル	20.0
7. ワセリン	5.0
8. ヒマシ油	残量
9. ハイブリッド粉体1	3.0
10. 赤色202号	3.0
11. 黄色4号アルミニウムレーキ	1.5
12. 香料	適量

(調製方法) 成分1~8を加熱溶解し、これに9~11を混合したものを添加した後、三本ロールミルで混練する。これを加熱して12を添加混合し容器に充填、冷却し口紅を得た。本発明の口紅は、使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れたものであった。\*

\*ハイブリッド粉体1のかわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いた場合、使用感及び自然な仕上がりの点で劣るものであった。

【0049】

## 実施例15.

## ネイルエナメル製造例

(成分)	(%)
1. ニトロセルロース	10.0
2. アルキッド樹脂	10.0
3. クエン酸アセチルトリブチル	4.0
4. d1-カンフル	1.0
5. 有機変性ベントナイト	1.0
6. 酢酸エチル	20.0
7. 酢酸ブチル	残量
8. イソプロピルアルコール	5.0
9. 赤色202号	0.1
10. ハイブリッド粉体1	0.5

(調製方法) 上記成分1~10を混合する。以上のようにして得られたネイルエナメルは、顔料の分散性、沈降性、化粧持ち及び塗膜のつやに優れたものであった。ハイブリッド粉体1のかわりに、ジメチルポリシロキサン5%処理酸化チタンを用いたものは、顔料の分散性、沈降性、化粧持ち及び塗膜のつやにの点で劣るものであった。

【0050】

【発明の効果】本発明の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体は、金属酸化物粉体の各種の性質を改善できる。すなわち、金属酸化物をオルガノポリシロキサンとハイブリッドさせることによって、金属酸化物粉体の光学的性質、例えば屈折率をコントロールす※

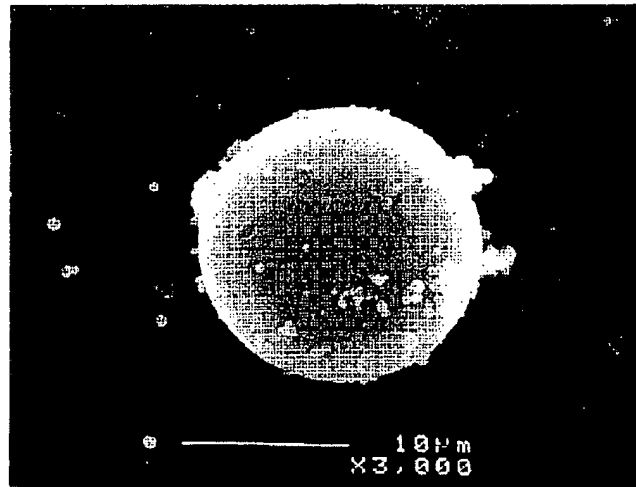
※ることができ、また金属酸化物粉体の分散性、分散安定性を改善することができ、更に該粉体に撥水性を付与することができる。また、金属酸化物粉体の有する硬い感触を柔らげることができる。更に本発明の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体は化粧料への配合に適し、これを配合した化粧料は使用感、自然な仕上がり、化粧持ち、紫外線防御効果に優れている。

40 【図面の簡単な説明】

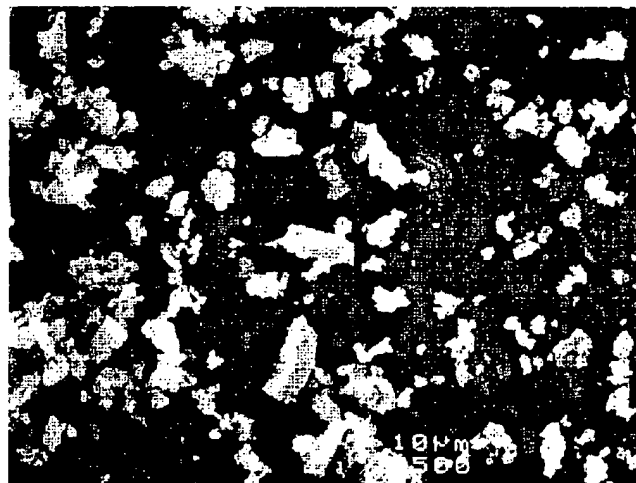
【図1】本発明の球状の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の一例の写真である。

【図2】本発明の不定形の金属酸化物・オルガノポリシロキサンハイブリッド粉体の一例の写真である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テマコード(参考)

A 6 1 K 7/025

A 6 1 K 7/025

7/032

7/032

7/035

7/035

7/04

7/04

7/42

7/42

C 0 8 J 3/16

CFH

C 0 8 J 3/16

CFH

// C 0 8 L 83:14

Fターム(参考) 4C083 AA122 AB152 AB232 AB242  
AB432 AB442 AC012 AC022  
AC072 AC102 AC122 AC242  
AC342 AC352 AC372 AC422  
AC442 AC542 AC732 AC792  
AC852 AD022 AD072 AD092  
AD112 AD151 AD152 AD162  
AD172 AD262 AD352 AD532  
CC05 CC12 CC13 CC14 CC19  
CC28 DD05 DD31 EE06 EE07  
EE17  
4F070 AA60 AB01 DA35 DC01 DC11  
4J035 HA05 HB02 LA03 LB14